

**University of Groningen**

## **Exotic magnetic phenomena in transition metal materials**

Lummen, Tom Theodorus Antonius

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2009

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Lummen, T. T. A. (2009). *Exotic magnetic phenomena in transition metal materials*. s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

# Strekking der Materie

Voor je ligt een natuurwetenschappelijk proefschrift dat zich richt op exotisch magnetisme in een aantal overgangsmetaalmaterialen. Nu zou ik hier een heel verhaal kunnen gaan houden, dat in wetenschappelijke termen vertelt welke experimentele technieken zijn gebruikt, welke gedetailleerde informatie daarmee verkregen is, hoe deze gegevens zijn geïnterpreteerd en wat daarmee uiteindelijk is geleerd over de bestudeerde materialen. Vanuit het perspectief van een niet-ingewijde zou dat echter ongetwijfeld lezen als een waterval van abstracte, nietszeggende terminologie, dat zich waarschijnlijk zou registreren als "*bla bla bla*". Met andere woorden, door het specialistische vakjargon zou de lezer door de bomen het bos niet meer zien en zou deze samenvatting zijn doel voorbij schieten. Het hoofddoel van dit Hoofdstuk is om op conceptueel niveau duidelijk te maken wat wordt bedoeld met exotisch magnetisme in dit proefschrift en hoe de vork zo ongeveer in de steel zit. Het blijft dus bij een algemene beschouwing van de onderzochte materie, op een voor de leek hopelijk enigszins begrijpbaar niveau. Diegenen die geïnteresseerd zijn in een meer gedetailleerde wetenschappelijke samenvatting verwijs ik naar de Engelse "Synopsis" op pagina 187. Alvorens bij de onderwerpen van dit proefschrift aan te komen, is het handig om eerst een (natuurkundige) achtergrond van het in dit proefschrift beschreven onderzoek te schetsen, zodat bepaalde essentiële begrippen niet als een donderslag bij heldere hemel komen.

## Bouwstenen

In het dagelijks leven komen we een heel scala aan verschillende materialen tegen, elk met verschillende karakteristieke eigenschappen: van het rubber van een fietsband tot de gloeidraad van een gloeilamp tot de inkt waarmee deze tekst geschreven is. Sterker nog, in feite élk door de mens gemaakt object dat je om je heen ziet is gemaakt van een materiaal met een specifieke fysische eigenschap, het productspecifieke kenmerk, die wordt benut om een bepaalde functionaliteit te bewerkstelligen. In bovenstaande voorbeelden zijn dat onder andere de elasticiteit van het rubber, de elektrische geleiding (of beter gezegd, de weerstand) van de gloeidraad en de donkere kleur van de inkt. Nu zijn de materiaaleigenschappen die wij waarnemen in onze macroscopische wereld (op de met het blote oog

waarneembare schaal) uiteindelijk het resultaat van de specifieke microscopische bouwstenen waaruit de materialen bestaan, de atomen, en van de manier waarop deze zijn geordend. Het is tot op zekere hoogte te vergelijken met een sociale samenleving; de normen en waarden van zo'n maatschappij als geheel worden bepaald door de normen en waarden van bevolkingsgroepen en individuen die er deel van uit maken, en door hun relatieve aantallen. Daarbij is het niet per se zo dat het collectieve gedrag simpelweg de som is van de individuele gedragingen. De collectieve normen en waarden van een samenleving worden namelijk mede bepaald door de onderlinge wisselwerking tussen de aanwezige groepen en individuen. De 'individuen' in een materiaal zijn dus de atomen, die elk feitelijk bestaan uit een zeer kleine, positief geladen kern, met daaromheen een relatief veel grotere wolk van negatief geladen deeltjes (elektronen). Er is maar een beperkt aantal soorten atomen aanwezig op aarde, je kunt ze terugvinden in het bekende Periodiek Systeem der Elementen, waarin ze zijn gerangschikt naar het aantal elektronen dat ze bevatten. Dit laatste omdat het aantal elektronen uiteindelijk bepalend is voor de eigenschappen van een atoom, zoals de grootte, de massa, de lading en ook het magnetisme. Naast de aard van de verschillende aanwezige atomen ('individuen') in een materiaal ('samenleving') en hun relatieve verhoudingen is hun ordening ook van belang voor de uiteindelijke materiaaleigenschappen ('normen en waarden'). Van belang is dus ook de rangschikking van de atomen in een grotere constructie, met een duur woord: de superstructuur.

### Superstructuren

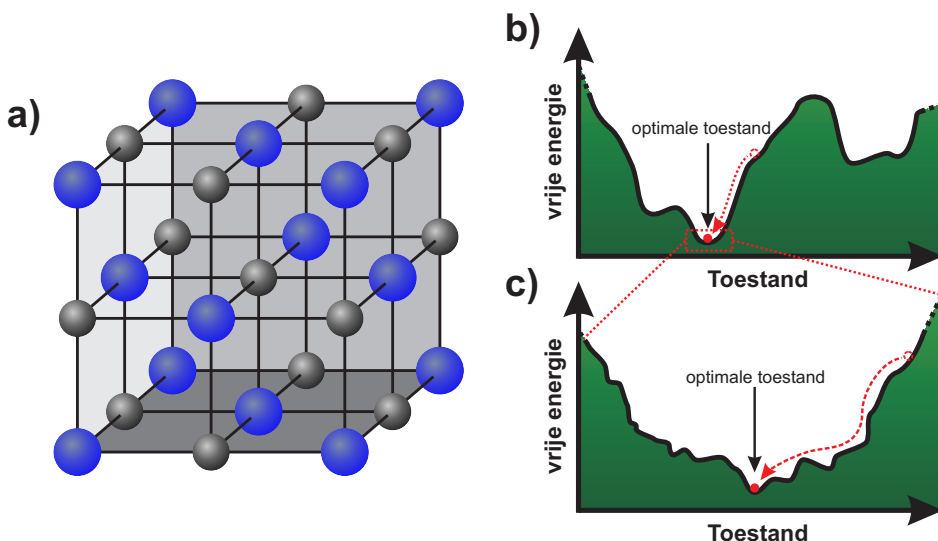
Verschillende atomen kunnen in variërende hoeveelheden met elkaar gecombineerd worden, om zodoende diverse materialen te produceren. Vergelijk het met stapelen van knikkers met ongelijke eigenschappen (grootte, massa, kleur) om tot een grotere structuur (superstructuur) te komen; verschillende superstructuren zullen uiteenlopende eigenschappen hebben. Nu is het natuurlijk niet zo simpel als dat klinkt, in het geval van atomen spelen er namelijk meerdere dingen mee. Zo zal het stapelen van atomen afhankelijk zijn van de relatieve grootte van die atomen, net zoals dat bij knikkers het geval is. Atomen hebben daarnaast echter ook ladingen: denk aan de bovengenoemde positieve kern en negatieve elektronenwolk. Deze ladingen 'voelen' elkaar en ook de ladingen van nabije atomen; er is een elektrostatische wisselwerking tussen de atomen (tegengestelde ladingen trekken elkaar aan, gelijke ladingen stoten elkaar af). Het zijn doorgaans de groottes van de verschillende typen atomen en de elektrostatische interacties tussen hen, die door middel van een complex evenwicht bepalen welke superstructuur wordt gevormd. Deze superstructuren zijn in de regel periodiek en ze hebben een bepaalde symmetrie; de atomen worden in vaste patronen geordend. Je kunt de superstructuur dus zien als een geordende verzameling atomen die op een denkbeeldig rooster zijn geplaatst. Zo is in Figuur 1a bijvoorbeeld de structuur (beter gezegd, een eenheid van het zich herhalende patroon) van keukenzout schematisch weergegeven.

Het zijn dus de atomen en hun organisatie op grotere schaal die bepalen wat de fysische eigenschappen van een materiaal uiteindelijk zijn. Maar wat zijn de criteria voor de verschillende mogelijke superstructuren? En hoe 'weet' een systeem dat het zich op die bepaalde manier moet organiseren? De antwoorden hierop zijn uit te leggen met behulp van een algemeen toegepast concept binnen de materiaalkunde; dat van energielandschappen.

## Landschappen

Om een en ander te begrijpen loont het zich om over materialen te praten en te denken in termen van energie. Het is een fundamenteel begrip in de natuurkunde dat *é*lk systeem (bijvoorbeeld een verzameling atomen) spontaan de toestand met de laagste vrije energie aanneemt. Dit is wellicht het makkelijkst te illustreren met een financiële analogie. Stel je voor dat je een bepaald budget hebt om van te leven. Natuurlijk zul je ergens moeten wonen, en het liefst zo comfortabel mogelijk. Is je budget beperkt, dan zul je in eerste instantie zo goedkoop mogelijk willen wonen, waarbij comfort op de tweede plaats komt. Heb je echter ietwat meer te besteden, dan wil je wel iets meer gaan betalen om comfortabeler te wonen. Je optimaliseert in feite de situatie naar gelang je middelen; je roeit met de riemen die je hebt. Nu kun je de situatie in materialen op een soortgelijke manier beschrijven. Stel je de energie van een bepaalde atomaire superstructuur (een bepaalde toestand) voor als de 'financiële kosten' van die toestand. Zo zal een structuur met alle positief geladen bestanddelen dicht bij elkaar een hoge energie (hoge kosten) hebben, omdat tegenpolen elkaar afstoten. Een materiaal zal daarom in de regel natuurlijk neigen naar *die* toestand, die de laagste energie (de laagste kosten) heeft. Elke materiaaltoestand heeft echter ook nog een andere natuurkundige eigenschap genaamd *entropie*, die je kunt omschrijven als het 'comfort' van de betreffende toestand. Tegelijkertijd is het de temperatuur die de rol van het 'budget' speelt. Bij een lage temperatuur (laag budget), zal een materiaal dus de toestand kiezen met de laagste energie. Bij een hogere temperatuur kan een materiaal echter een toestand aannemen met een hogere energie, wanneer die tevens een hogere entropie (meer comfort) biedt. Bij elke temperatuur heeft het materiaal dus een optimale toestand om zich in te bevinden; een compromis tussen de energie en de entropie. Natuurkundig gezegd heeft deze optimale toestand de laagste *vrije energie*. Dit laatste is eigenlijk niets anders dan een gewogen verschil tussen de energie en de entropie van het systeem, waarbij de temperatuur als wegingsfactor wordt gebruikt voor de bijdrage van de entropie. De vrije energie is in feite dus een getal dat aangeeft hoe optimaal de situatie is; hoe lager de waarde, des te optimaler de toestand. Het is conceptueel gezien vrij logisch, want de vrije energie kun je je binnen de financiële analogie voorstellen als de mate van 'geldverspilling'; dit wil je natuurlijk minimaliseren.

Het is informatief om de vrije energie van alle verschillende mogelijke toestanden van een systeem schematisch in een grafiek uit te zetten. De verticale as komt dan overeen met de vrije energie, terwijl de horizontale as de verschil-



*Figuur 1:* **a)** Eén repeterende eenheid van de schematische atoomstructuur van keukenzout, dat is opgebouwd uit natrium (grijze bollen) en chloride (blauwe bollen). Het denkbeeldige, in dit geval kubusvormige rooster wordt gevormd door de zwarte lijnen; de atomen bevinden zich op de kruispunten van deze roosterlijnen. **b)** Conceptuele schets van een vrije-energielandschap. Verticaal staat de vrije energie uitgezet, terwijl verschillende punten op de horizontale as overeenkomen met verschillende toestanden van een materiaal. Een algemene natuurwet is dat elk systeem spontaan de toestand met de laagste energie aanneemt (de optimale toestand), welke overeenkomt met de diepste vallei van het vrije-energie landschap. Ter vergelijking: in een écht heuvelandschap zal een (rode) bal in de regel vanzelf in de diepste vallei belanden. **c)** Zoom-in op de diepste vallei in het vrije-energielandschap van b). Secundaire interacties (bijv. een magnetische wisselwerking) in een materiaal veroorzaken elk op hun eigen energieschaal kuilen, bulten en hobbels in het energielandschap, die daarmee de optimale toestand verder specificeren. Ter vergelijking: in een écht heuvelandschap zal een (rode) bal binnen de diepste vallei ook in de diepste kuil belanden.

lende mogelijke toestanden weergeeft. Een voorbeeld van zo'n grafiek is te zien in Figuur 1b. Door het eindeloze aantal mogelijke toestanden ziet het er schematisch uit als een dwarsdoorsnede van een landschap; zo'n grafiek wordt ook wel een *vrije-energielandschap* genoemd. De diepste 'vallei' in het energielandschap komt dus overeen met de optimale toestand die het systeem aan kan nemen; die met de laagste vrije energie. Het systeem zal spontaan naar deze toestand neigen, omdat het daarmee de vrije energie, de 'verspilling', kan minimaliseren. Dit laatste is weer makkelijker te begrijpen door je het vrije-energielandschap van Figuur 1b in gedachten voor te stellen als een écht heuvellandschap. Het systeem kun je dan indenken als een bal die wordt losgelaten in het landschap. Door de zwaartekracht zal de bal doorgaans belanden in de diepste vallei, welke overeenkomt met de optimale toestand.

## Interacties

Het bovenstaande geldt in algemene zin voor alle interacties in het materiaal. Het zijn zoals gezegd de inter-atomaire wisselwerkingen die zorgen voor de uiteenlopende vrije energiën van verschillende toestanden. De elektrostatische interactie tussen de atomen in een materiaal is veruit de sterkste aanwezige wisselwerking, en deze zal dan ook het gedrag van het systeem domineren. In termen van vrije energie: de verdeling van de verschillende atoomladingen in een materiaal zorgt voor de grootste bergen en diepste dalen in het vrije-energielandschap. Anders gezegd, het vinden van de optimale atomaire superstructuur (ordering) heeft vanuit het perspectief van het materiaal gezien de hoogste prioriteit.

Nu zijn er vaak echter nog een aantal andere atomaire wisselwerkingen, die voortkomen uit andere eigenschappen van de atomen. Een voorbeeld hiervan is de magnetische wisselwerking; atomen kunnen, afhankelijk van hun aantal elektronen, een netto magneetmoment bezitten. Daardoor gedragen de atomen zich feitelijk ook als kleine staafmagneetjes, ieder met een noord- en zuidpool, die elkaar 'aanvoelen'. Dit soort 'secundaire' interacties zijn over het algemeen echter veel minder sterk dan de elektrostatische, dus zullen ze de verkozen superstructuur van het materiaal (bijna) niet beïnvloeden. Binnen de verkozen atomaire superstructuur zijn er desalniettemin wel verschillende manieren zijn om deze secundaire wisselwerkingen in te stellen. Zo is bekend van naburige atomaire magneetmomenten dat het uitmaakt of ze dezelfde kant op wijzen (noordpolen in dezelfde richting), of dat ze in tegengestelde richting wijzen. De magnetische interactie (vaak de één-na-sterkste interatomaire interactie) heeft dus doorgaans niet veel invloed op de posities van de atomen binnen de superstructuur, maar het kan wél de onderlinge oriëntaties van de magneetmomenten beïnvloeden, wat de uiteindelijk magnetische structuur, en daarmee het magnetisme van het materiaal bepaalt. In het plaatje van het denkbeeldige energielandschap hebben de secundaire interacties natuurlijk ook een effect, maar omdat ze zoveel zwakker zijn dan de elektrostatische interacties zullen ze op de schaal van Figuur 1b doorgaans niet te zien zijn. We kunnen echter denkbeeldig inzoomen op de diepste vallei en

zodoende kijken naar bijvoorbeeld verschillende magnetische toestanden binnen de verkozen atomaire superstructuur, op een kleinere vrije-energieschaal. Zoals te zien in figuur 1c zal de magnetische interactie (of welke secundaire interactie dan ook) op z'n eigen vrije-energieschaal kuilen en hobbels in het energielandschap veroorzaken, omdat verschillende magnetische toestanden (verschillende verdelingen van de magneetoriëntaties) uiteenlopende vrije energiën hebben. Natuurlijk is de toestand die het materiaal aanneemt nog steeds die met de laagste vrije energie (de optimale toestand), wat dus overeenkomt met de diepste kuil binnen de diepste vallei. Zo zal een bal in een écht heuvellandschap in de regel ook in deze diepste kuil belanden. Je kunt dus stellen dat het bepalen van de magnetische ordening door het optimaliseren van de magnetische wisselwerking de tweede, lagere prioriteit van een materiaal is, ondergeschikt aan het optimaliseren van de atomaire superstructuur en pas belangrijk op een gedetailleerder niveau.

### Exotisch magnetisme

Met het beeld van energielandschappen in het achterhoofd is het mogelijk om de onderwerpen van dit proefschrift conceptueel te beschrijven en te begrijpen. De titel van het proefschrift is "Exotische magnetische fenomenen in overgangsmetaal materialen". Het onderzoek richt zich dus op materialen die zogenaamde overgangsmetalen bevatten, en de reden hiervoor is vrij eenvoudig. Overgangsmetaal is een verzamelnaam voor een bepaalde groep verschillende atomen in het Periodiek Systeem der Elementen, waaronder bijvoorbeeld ijzer (Fe), mangaan (Mn), nikkel (Ni) en koper (Cu). Deze atomen hebben een dusdanig aantal elektronen dat ze een netto magneetmoment kunnen hebben in een materiaal. Aangezien de interesse hier ligt bij magnetische materialen is de aanwezigheid van magnetische atomen uiteraard een eerste vereiste.

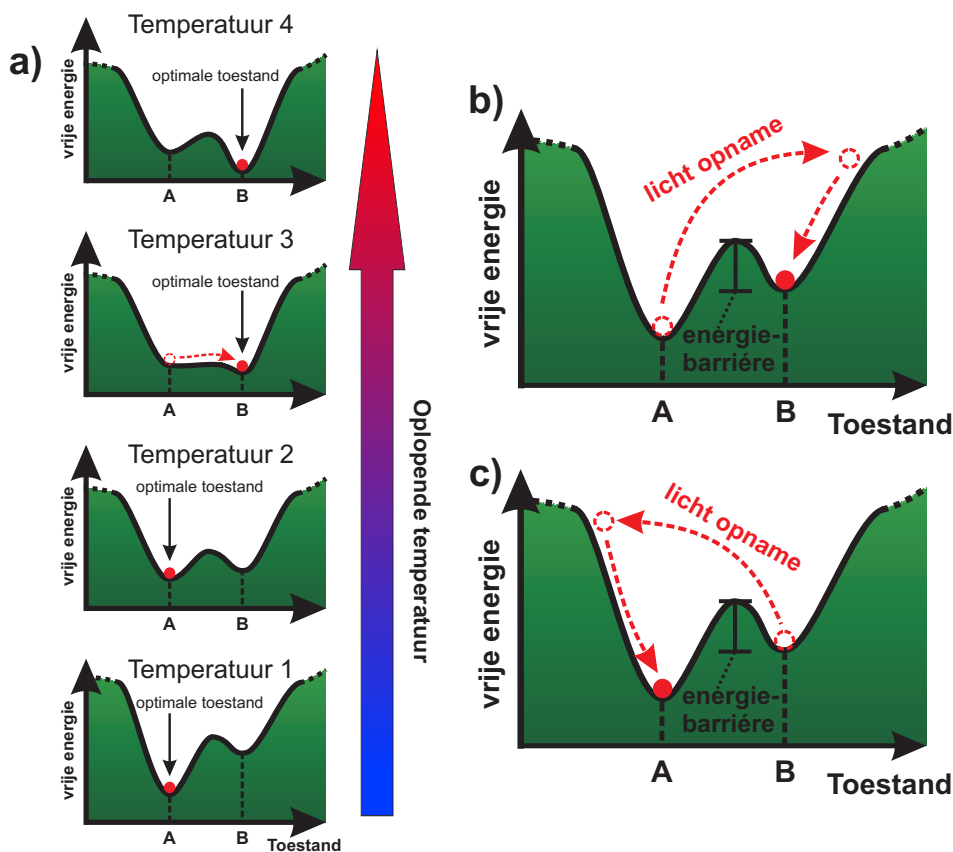
De term exotisch slaat op het ongewone karakter van de magnetische materialen. Normaliter gedraagt het magnetisme van een materiaal zich volgens het hiervoor beschreven beeld: het materiaal neemt simpelweg die structuur aan, die de laagste vrije energie heeft, en blijft in die toestand tenzij er drastische dingen gebeuren. Er zijn echter een aantal speciale gevallen, waarbij het beeld iets genuanceerder en gecompliceerder ligt. In deze gevallen kan het materiaal zich vanuit magnetisch oogpunt ongewoon gedragen, waardoor zich 'exotische' fenomenen voor kunnen doen. In dit proefschrift komen globaal gezien twee van dat soort speciale fenomenen aan de orde: *optisch-manipuleerbaar magnetisme* en *geometrisch gefrustreerd magnetisme*. Beiden zullen hierna worden beschreven met behulp van de hierboven geïntroduceerde begrippen.

## Optisch-manipuleerbaar magnetisme

Het eerste hoofdonderwerp dat aan de orde komt betreft de thermische en optische manipulatie van magnetisme in zogenaamde coöperatieve materialen. De situatie in deze materialen is dusdanig, dat er twee verschillende superstructuren zijn die bijna dezelfde energie hebben. Of, om weer de financiële vergelijking te maken; er zijn twee verschillende woningen beschikbaar, waarbij de ene (A) een beetje goedkoper is dan de andere (B). Omdat de energien van de toestanden zo dicht bij elkaar liggen, speelt de entropie (het 'comfort') een belangrijke rol in de uiteindelijke keuze voor een toestand. Nu wil het lot dat de 'goedkopere' toestand A een iets lagere entropie heeft (iets minder comfort biedt) dan B. Dus zal het systeem bij een lage temperatuur (een klein budget) kiezen voor toestand A vanwege de lagere energie, terwijl bij een hoger wordende temperatuur (groter wordend budget) het systeem op een gegeven moment zal overstappen op toestand B, vanwege de hogere entropie in die toestand. Het resultaat is dus dat het systeem van toestand verandert bij een bepaalde temperatuur; het ondergaat een thermische overgang. Dit is te visualiseren met behulp van de inmiddels bekende vrije-energielandschappen. Van belang is hierbij te onthouden dat zo'n vrije-energielandschap verandert met de temperatuur (het budget); hoe hoger de temperatuur, des te belangrijker de entropie-bijdrage van een toestand (bij een groter budget gaat de hoeveelheid comfort zwaarder wegen in het bepalen van de optimale situatie). In Figuur 2a staan de vrije-energielandschappen van dit systeem geschetst bij vier verschillende temperaturen. Bij lage temperaturen is de entropie relatief onbelangrijk ten opzichte van de energie van de toestanden, dus zal toestand A de laagste vrije energie hebben (zie de grafiek bij temperatuur 1 in Figuur 2a). Bij stijgende temperatuur zal de entropie-bijdrage echter steeds meer gewicht krijgen in de vrije energie, waardoor de energievalei behorende bij toestand B zal dalen ten opzichte van de vallei van toestand A. Op een gegeven moment, bij de zogenaamde kritieke temperatuur, gaat het systeem dus over naar toestand B. Dit is vergelijkbaar met een bal in een écht heuvellandschap dat langzaam op dezelfde manier verandert: op een gegeven moment rolt de bal van dal A naar dal B (zie de grafiek bij temperatuur 3 in Fig. 2a).

Even een kleine kanttekening. We praten hier over een overgang van *superstructuur* A naar *superstructuur* B. We zijn echter vooral geïnteresseerd in het magnetisme van ons materiaal. De reden dat we de overgang tussen de twee superstructuren in ogenschouw nemen is dat deze ook verregaande gevolgen heeft voor het magnetisme van het materiaal. Om dat uit te leggen kijken we naar enkele details van het bestudeerde materiaal. Daarin komen twee verschillende typen overgangsmetaal voor: ijzer (Fe) en mangaan (Mn). Nu is één van de verschillen tussen toestand A en B een onderscheid in de ladingsverdeling. In toestand A heeft elk ijzeratoom 6 elektronen, terwijl elk mangaanatoom er 4 heeft. Bij de overgang van toestand A naar B staat elk ijzeratoom een elektron af aan een naburig mangaanatoom, zodat ze ieder 5 elektronen hebben in toestand B. Met andere woorden, het aantal aanwezige elektronen in Fe en Mn verandert





*Figuur 2:* Vrije-energielandschappen illustreren de thermische en optische toestandsovergang in coöperatieve systemen. **a)** Thermische toestandsovergang. Naarmate de temperatuur toeneemt wordt de entropie-bijdrage aan de vrije energie belangrijker, waardoor het systeem overgaat van de lage-energie toestand A naar de hoge-entropie toestand B. **b)** Optisch-geïnduceerde toestandsovergang bij lage temperatuur. Het systeem neemt een hoeveelheid energie op van het opgeschenen licht, waardoor het vanuit de optimale toestand A hoog in het energielandschap terechtkomt, waarna het belandt en achterblijft in toestand B door de hoge energiebarrière tussen A en B. **c)** Eveneens optisch-geïnduceerde omgekeerde overgang; ditmaal wordt licht opgenomen vanuit toestand B, waarna het systeem uiteindelijk belandt in toestand A.

met de toestandsovergang. Zoals hiervoor al verteld, is het netto magneetmoment dat overgangsmetalen bezitten sterk afhankelijk van het aantal elektronen dat ze hebben. Met de overgang tussen toestand A en B worden dus de netto magneetmomenten van de aanwezige staafmagneetjes in het materiaal veranderd, wat grote consequenties heeft voor het magnetisme van het systeem. De overgang gaat dus ook gepaard met een magnetische hervorming van het materiaal, zij het dat het een bij-effect is van de structurele verandering.

## Coöperatie

Het karakteristieke kenmerk van de speciale systemen die we hebben bestudeerd is het feit dat ze coöperatief zijn. Dat betekent dat de verschillende ijzer-mangaan (Fe-Mn) koppels in het materiaal als het ware 'samenwerken'. De oorsprong hiervan ligt in het feit dat er een groot verschil is in het volume dat een Fe-Mn koppel nodig heeft in de twee verschillende toestanden. Dat houdt in dat als slechts één enkel koppel de elektronoverdracht zou doen, deze zijn volume wil veranderen. Dit levert echter allerlei elastische spanningen op binnen het materiaal, want het koppel wordt omringd door andere Fe-Mn koppels die in de originele toestand, met het originele volume, blijven. Het is dus extra lastig voor een enkel koppel om van toestand te veranderen; wanneer dit gebeurt, schakelt het koppel vaak snel weer terug. Wanneer er echter meerdere naburige koppels tegelijkertijd van toestand veranderen, zijn deze spanningen in het materiaal beduidend minder; ze willen immers nu allen het nieuwe volume aannemen, waardoor er onderling geen elastische spanningen meer ontstaan. Het resultaat is uiteindelijk dat de overgangen in dit materiaal coöperatief zijn; wanneer het materiaal overgaat naar een andere toestand gebeurt dit met vele atoomkoppels tegelijk. Tevens is het zo dat wanneer een overgang eenmaal ergens in het materiaal is ingezet, de rest van het materiaal als een waterval volgt, omdat het dan een stuk minder lastig is de elektronoverdracht te doen. Samengevat kun je wat betreft de toestandsovergangen in dit materiaal dus zeggen dat als er eenmaal enkele schapen over de dam zijn, de rest spoedig volgt.

Deze coöperativiteit is ook verantwoordelijk voor de uitzonderlijke mogelijkheid om het magnetisme in deze materialen te beïnvloeden met behulp van licht. Kijk hiervoor naar het materiaal bij lage temperatuur, wanneer het zich in toestand A bevindt (zie Figuur 2b). Wanneer er licht (in feite niets anders dan een vorm van energie) op het systeem valt, kan het een deel hiervan opnemen (absorberen), waardoor het in een zogenaamde 'aangeslagen' toestand terecht komt. Dit betekent eigenlijk dat het systeem een energie-oplawaaï krijgt, waardoor het hoog in het vrije-energielandschap terechtkomt. Vervolgens gaat het natuurlijk weer op zoek naar de minimale vrije energie. Nu is de kans aanwezig dat het systeem in z'n geheel zodoende terechtkomt in toestand B in plaats van in de optimale toestand A, omdat daar in het energielandschap sprake is van een *lokale* energievlei (zie Figuur 2b). Ook al zit het systeem nu in z'n geheel in toe-

stand B, de natuurlijke neiging blijft om naar de laagste vrije energie te gaan, toestand A dus. Dat is ook wat er normaliter zou gebeuren, ware het niet dat de coöperativiteit van de FeMn koppels ervoor zorgt dat het lastig is om deze overgang te maken zolang er nog geen 'schapen over de dam zijn'. Met andere woorden: er is een barrière, een energiebarrière wel te verstaan, die deze overgang tegenhoudt (zoals aangegeven in de Figuur). Zodoende kan het systeem dus 'blijven steken' in toestand B, waarmee effectief gezien het magnetisme van het materiaal weer is veranderd, zij het ditmaal door middel van licht. Dit is ook weer te beschrijven binnen de financiële analogie. Stel je woont in het minst comfortabele, goedkoopste huis van model A (laagste entropie, laagste energie). Plotseling ontvang je een eenmalige financiële injectie (energie-oplawaaai), waarop je je huis verbouwt naar een duurder, maar comfortabeler huis van model B (hogere entropie, hogere energie). Echter, wanneer het tijdelijke effect van de eenmalige geldinjectie op je budget is uitgewerkt, blijf je in een huis te zitten dat eigenlijk niet optimaal is voor je budget. Je zou dus eigenlijk wel terug willen naar het goedkopere huis van model A, maar de boel opnieuw verbouwen is lastig, want dat kost geld en daarvoor heb je het budget niet. Het netto resultaat is dat je van huis bent gewisseld, en dat je nu vast zit in een niet optimale situatie. Nu is het in principe natuurlijk ook mogelijk voor het materiaal om het omgekeerde proces te ondergaan: wanneer het materiaal in de niet-optimale toestand B is kan het opnieuw licht opnemen, waardoor het opnieuw een energie-oplawaaai krijgt en wellicht terug kan keren in toestand A. Dit is geïllustreerd in Figuur 2c. Anderzijds is het mogelijk om de overgang ongedaan te maken door de temperatuur te verhogen en vervolgens weer te verlagen, zodat het systeem de normale thermische overgang naar toestand A maakt.

In dit proefschrift ging de aandacht uit naar een specifiek coöperatief systeem, een zogenaamd Pruisisch Blauw analoog met de molecuulformule  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . In Hoofdstuk 2 en 3 kwamen respectievelijk polykristallijne en kristallijne vormen van dit materiaal aan de orde, waarbij verschillende experimentele technieken werden gebruikt om de thermisch en optisch geïnduceerde toestandsovergangen aan te tonen en te quantificeren. In het polykristallijne materiaal bleek uit een serie stoichiometrie-varianten (materialen met een licht variërende relatieve verhouding van aanwezige atomen) onder andere dat de intrinsieke onvolledigheid van de elektronoverdracht in deze materialen hoofdzakelijk te wijten is aan elektronische reconstructie aan het oppervlak. Ook werd het schakelen van het magnetisme in dit materiaal met behulp van groen (532 nm) licht aangetoond bij lage temperaturen en werd de hoogte van de energiebarrière bepaald door naar het relaxatiegedrag van de geïnduceerde toestand te kijken. In het geval van kristallijn materiaal bleek de elektronoverdracht inherent gelimiteerd aan slechts 50 % van de FeMn koppels, iets dat waarschijnlijk te wijten is aan een specifieke ordening van water en Rubidium ionen over de tussenliggende atoomposities in het kristalrooster. Bij lage temperaturen werd ook in het kristallijne materiaal de licht-geïnduceerde overgang aangetoond; het effect bleek een drempelgedrag te vertonen: alleen boven een bepaalde lichtintensiteit schakelt het magnetisme.

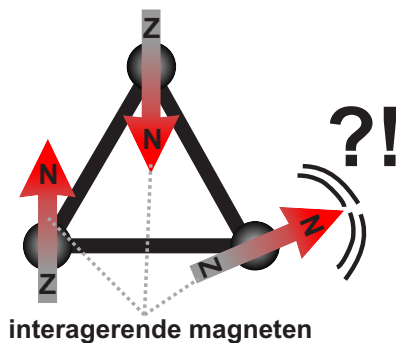
## Geometrisch gefrustreerde magneten

Het tweede hoofdonderwerp in dit proefschrift is dat van geometrisch gefrustreerd magnetisme. Het is misschien weer het makkelijkst om de parallel met een (hopelijk niet al te) dagelijks voorbeeld te trekken. Binnen de psychologie refereert frustratie aan een emotie, die over het algemeen voorkomt in omstandigheden waarin je wordt belemmerd een persoonlijk doel te bereiken. Doorgaans is de mate van frustratie, ofwel de emotionele respons, groter naarmate het persoonlijke doel belangrijker is. Eén van de meest voorkomende oorzaken van zulke frustrerende omstandigheden is een innerlijk conflict, dat bijvoorbeeld voorkomt wanneer verschillende persoonlijke doelen tegengestelde eisen stellen. Daardoor lopen deze elkaar eigenlijk in de weg en is het niet mogelijk om beide doelen tegelijkertijd te verwezenlijken. De resulterende emotionele onrust manifesteert zich bij gefrustreerde individuen vaak door middel van irrationeel, passief-aggressief gedrag; ze verzetten zich op elke manier mogelijk.

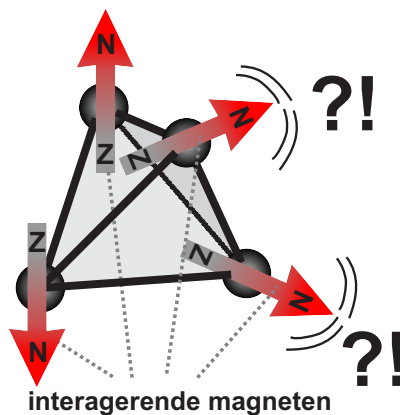
Het hiernaar vernoemde magnetische fenomeen vertoont een aantal grote gelijkenissen met dit psycho-emotionele effect bij mensen. De magnetische kwestie wordt waarschijnlijk het best geïllustreerd met het volgende voorbeeld. Stel je drie kleine, even sterke staafmagneetjes voor, die zijn geplaatst op de hoekpunten van een gelijkzijdige driehoek, zoals geschetst in Figuur 3a. Zoals hiervoor al genoemd voelen naburige magneetjes elkaar aan; zo maakt het uit of ze parallel staan (noordpolen in dezelfde richting) of antiparallel (noordpolen in tegengestelde richting). Nu is deze wisselwerking in materialen vaak dusdanig, dat de atomaire magneetmomenten (kleine magneetjes in feite) antiparallel ten opzichte van elkaar willen staan. Dat levert in de gelijkzijdige driehoek echter een probleem op; de drie magneten hebben verschillende, even belangrijke persoonlijke doelen (het antiparallel zijn met beide burens), die tegengestelde eisen stellen. Met andere woorden, het is onmogelijk om tegelijkertijd alle drie de magneten antiparallel te laten zijn. Het systeem als geheel is dus magnetisch gefrustreerd. Omdat dit zijn oorsprong vindt in de specifieke driehoek-geometrie van het systeem (de sterkte van de magnetische wisselwerking neemt af als de magneten verder uit elkaar staan), wordt het ook wel geometrische magnetische frustratie genoemd.

Ook dit magnetische fenomeen komt dus voort uit de specifieke atomaire superstructuur die een materiaal aanneemt. De atoomroosters van geometrisch gefrustreerde materialen bevatten vaak enorme netwerken van driehoekige vormen, of driedzijdige-piramidevormen (tetraëdra). De vier magneten binnen zo'n laatste vorm, een viervlak van gelijkzijdige driehoeken oftewel een tetraëder (zie Figuur 3a), zijn zo mogelijk nog gefrustreerder; hier zijn het twee magneten die niet aan hun 'doelen' kunnen voldoen. Het belangrijke resultaat van de magnetische frustratie is dat er enorm veel verschillende magnetische structuren zijn, die allemaal een even lage vrije energie hebben; zo heeft één enkele driehoek al minstens zes energetisch equivalente magnetische structuren die zover mogelijk geoptimaliseerd zijn. Voor een enorm netwerk van aan elkaar gelinkte driehoek- of tetraëdervormen, zoals het geval in materialen, is het aantal equivalente toe-

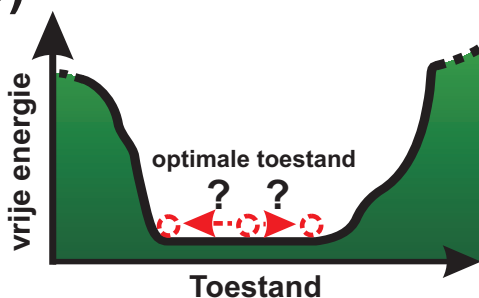
### a) driehoek



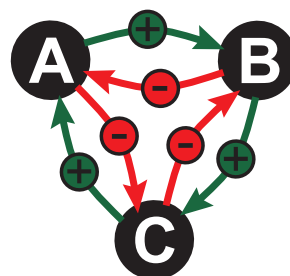
### tetraëder



### b)



### c)



*Figuur 3:* Geometrisch gefrustreerd magnetisme, geïllustreerd aan de hand van typische, op driehoeken gebaseerde eenheden. **a)** Magnetische frustratie van kleine staafmagneetjes, geplaatst op de hoekpunten van respectievelijk een gelijkzijdige driehoek (links) en een tetraëder (rechts). Door de magnetische wisselwerking 'wil' elke magneet zich antiparallel (in de tegenovergestelde richting wijzend) oriënteren ten opzichte van z'n naaste burens. Dit wordt in beide gevallen echter onmogelijk gemaakt door de specifieke geometrie van het systeem. **b)** Vrije-energielandschap van een dusdanig magnetisch gefrustreerd systeem, ingezoomd op de diepste vallei. Omdat de gefrustreerde situatie ervoor zorgt dat er enorm veel magnetische toestanden zijn met dezelfde, laagste vrije energie, zijn er geen kuilen en hobbels in het vrije-energielandschap op de energieschaal van de magnetische wisselwerking. Het systeem kan op deze energieschaal dus vrij bewegen tussen al deze magnetische toestanden, waardoor het magnetisme van het materiaal moeilijk te voorspellen is. **c)** Een gefrustreerde liefdesdriehoek. De interacties tussen de personen A, B en C zijn schematisch weergegeven met pijlen. Daarbij geven groene pijlen (+) een aantrekking aan, terwijl rode pijlen (-) een afkeer aanduiden.

standen dus gigantisch. Als gevolg hiervan neemt het materiaal niet direct één bepaalde magnetische structuur aan, het 'verzet' zich eigenlijk tegen z'n eigen tweede prioriteit: het optimaliseren van de magnetische wisselwerking. In die zin zou je ook kunnen zeggen dat het materiaal zich 'passief-aggressief' gedraagt. Om beter te kunnen begrijpen waarom, kijken we weer naar vrije-energielandschappen.

Het feit dat er zoveel verschillende, maar energetisch equivalente magnetische toestanden zijn in de verkozen superstructuur van gefrustreerde materialen, leidt er in het overeenkomstige vrije-energielandschap toe dat de gebruikelijke bulten en kuilen ten gevolge van de magnetische wisselwerking er simpelweg niet zijn. Dit omdat de equivalente toestanden immers dezelfde energie én entropie hebben, waardoor hun vrije energie ook precies gelijk is. De diepste vallei van het energielandschap ziet er op deze energieschaal dus uit zoals in Figuur 3b; vrijwel geheel vlak. Een bal in een soortgelijk écht heuvellandschap zou overal in de vallei kunnen belanden en in principe continu kunnen blijven rollen, zonder ooit een bepaalde plaats te vinden.

### Derderangs interacties

We kunnen echter nog verder inzoomen op het vrije-energielandschap, naar een nóg kleinere energieschaal. Er zijn namelijk nog veel meer mogelijke interacties tussen atomen, die doorgaans echter een stuk zwakker zijn dan de magnetische wisselwerking. Deze 'derderangs' interacties zorgen op hun beurt ook weer voor kuiltjes en bultjes in het energielandschap, zij het op hun eigen, nóg (veel) kleinere energieschaal. Omdat deze kleine oneffenheden vaak in het niet vallen bij de kuilen en hobbels veroorzaakt door de magnetische interactie, hebben de derderangs interacties in normale materialen vaak amper invloed op het magnetisme. Dat wordt namelijk bepaald door de magnetische structuur van het systeem, normaliter vastgesteld door het optimaliseren van de sterkere magnetische interactie. In gefrustreerde materialen daarentegen, is het geheel optimaliseren van de magnetische interactie niet mogelijk, met als gevolg een groot aantal equivalente magnetische structuren. In zulke speciale gevallen kunnen de derderangs interacties in het systeem een belangrijke rol spelen bij het vinden van de optimale toestand, en dus bij het bepalen van het magnetisme. Het optimaliseren van zulke interacties kun je dan ook zien als de derde prioriteit van het materiaal. Wat het onderzoek naar gefrustreerde systemen nu zo interessant maakt, is dat deze derderangs interacties enorm kunnen variëren van materiaal tot materiaal. Het zijn daarbij de specifieke details van de atomen die de doorslag geven, waardoor je in gefrustreerde systemen het meest 'exotische' magnetische gedrag kan tegenkomen. Een kat in het nauw maakt onverwachte sprongen zeg maar. In dit proefschrift wordt naar twee verschillende soorten 'katten' gekeken, die op verschillende manieren 'in het nauw worden gedreven'.

### Supermarkten en liefdesdriehoeken

De eerste 'kat' is een familie van materialen die in elk feite bestaan uit een netwerk van gekoppelde tetraëdra (rechts in Figuur 3a). Deze gefrustreerde materialen worden vervolgens 'in het nauw gedreven' door de temperatuur heel erg laag te maken. Om maar weer financiële parallel aan te halen: het 'budget' wordt heel erg klein gemaakt. Nu zijn er in de gefrustreerde situatie enorm veel 'woningen' (toestanden) beschikbaar met nagenoeg gelijke 'kosten' (energie) en 'comfort' (entropie). De uiteindelijke woningkeuze zal dus gemaakt moeten worden op basis van kleine persoonlijke voorkeuren (hoe ver is de supermarkt?, is het makkelijk parkeren?, enzovoort); het zijn de kleine dingen die het verschil maken. Het is erg interessant om dan uit te vogelen welk materiaal kiest voor welke toestand (woning), en waarom.

In Hoofdstuk 4 zagen we dat voor deze materiaalfamilie, de zeldzame-aard titanaten ( $R_2Ti_2O_7$ , waarbij R staat voor het variërende zeldzame-aard atoom), de aanwezigheid van zogenaamde kristalveld-excitaties het magnetische gedrag bepaalt. In elk van de bekeken verbindingen werd het lage-energie excitatiespectrum gemeten en geanalyseerd, om de aanwezige kristalveld-excitaties in kaart te brengen. Hierbij sprong vooral de  $Tb_2Ti_2O_7$  variant in het oog, omdat daar vele verschillende kristalveldlijnen werden waargenomen. Zoveel zelfs, dat het deed vermoeden dat de symmetrie van de superstructuur lager is dan aanvankelijk door iedereen gedacht. Dit vermoeden werd bevestigd door te kijken naar datzelfde lage-energie spectrum met behulp van een andere, complementaire techniek; omdat ook daar een karakteristieke kristalveld excitatie werd waargenomen, moet de symmetrie van het atoomrooster wel lager zijn. Dit wordt dan ook als reden aangevoerd voor het afwijkende gedrag van  $Tb_2Ti_2O_7$  binnen de  $R_2Ti_2O_7$ -familie; bij de andere leden bleken de kristalveld excitaties niet bij zulke lage-energieën te liggen.

De tweede soort 'kat' is een gefrustreerd materiaal dat bestaat uit een netwerk van gekoppelde driehoeken (Figuur 3a). Dit keer 'drijven we het materiaal in het nauw' door nog een extra magnetische interactie te introduceren; we plaatsen het namelijk in een oplopend magneetveld en kijken hoe het reageert. Deze situatie is te vergelijken met die in een 'gefrustreerde' liefdesdriehoek. Stel je de volgende situatie voor (zie Figuur 3c). Persoon A voelt zich enorm aangetrokken tot persoon B, maar voelt zich ongemakkelijk bij persoon C. Persoon B daarentegen, wil niets van A weten, maar alles van persoon C. En op zijn beurt droomt C van persoon A, terwijl hij van persoon B walgt. Het is dus zo dat er geen enkele manier is voor deze mensen om aan hun individuele wensen te voldoen, enkel en alleen omdat ze deel uit maken van deze specifieke liefdesdriehoek. Door de aard van de situatie blijft elk van hen alleen, en dat kan tamelijk frustrerend zijn. Naarmate de tijd vordert, zal er echter nog een derde wens bijkomen bij elk persoon; hoe langer ze alleen zijn, des te eenzamer ze worden, en des te groter het verlangen naar gezelschap. Op een gegeven moment, wanneer de eenzaamheid niet meer

te verdragen is, zal deze derde wens zwaarder gaan wegen dan de persoonlijke interacties binnen de driehoek, en zullen de personen een compromis sluiten om in een bepaalde vorm samen te leven. In dit verhaal symboliseren de personen natuurlijk de magneetmomenten in een gefrustreerde driehoek, en is de groeiende eenzaamheid equivalent aan het oplopende magneetveld. In het gefrustreerde materiaal, waarin de magneetmomenten graag tegengesteld georiënteerd staan, zorgt het oplopende magneetveld voor een steeds sterker wordende extra interactie die ze wél in dezelfde richting wil oriënteren. Op een gegeven moment zal het magnetische systeem hier dus ook concessies moeten doen, en in bepaalde vorm de magneetmomenten enigszins parallel moeten zetten. Hierbij is het fascinerend om uit te vinden te bij welke magneetvelden dit gebeurt, welke magnetische structuren er worden aangenomen en waarom juist dié.

In Hoofdstuk 5 keken we naar dit specifieke systeem van magnetisch gefrustreerde driehoeken,  $\text{CuFeO}_2$ . Dit materiaal vertoont bij afkoelen een bijzonder magnetisch gedrag; omdat de zogenaamde spin-rooster koppeling (een 'derderangs interactie') in dit materiaal vrij sterk is, vervormt het atoomrooster zich een klein beetje om de magnetische frustratie een beetje te verlichten. Om dit gedrag beter te kunnen verklaren en om te kijken naar de reactie van het materiaal bij het introduceren van nóg een interactie, werden verschillende experimenten uitgevoerd waarbij het in een heel hoog oplopend magneetveld werd geplaatst. Daarbij werden vele verschillende overgangen van het magnetische systeem in  $\text{CuFeO}_2$  waargenomen; de gefrustreerde magneetmomenten bleken stapsgewijs steeds meer concessies te doen aan het groter wordende magneetveld. Door de verkregen experimentele data te analyseren en na te bootsen met een intuïtief model kon het karakteristieke stapsgewijze magnetisatieproces van  $\text{CuFeO}_2$  worden verklaard en konden alle voorkomende magnetische structuren worden voorspeld. Daarnaast bleek dat de vervorming van het atoomrooster ook nog een belangrijke bijwerking heeft; het zorgt voor een zogenaamde magnetische anisotropie (richtingsvoorkeur) binnen het systeem. Uit het intuïtieve model volgde tenslotte weer dat bij hele hoge velden deze vervorming wordt teruggedraaid, waarmee ook de richtingsvoorkeur verdwijnt.

Het zesde en laatste Hoofdstuk richtte zich ook op  $\text{CuFeO}_2$ . Hier keken we met een nieuw ontwikkelde experimentele techniek, voorwaartse kern-verstrooiing van synchrotronstraling in gepulste magneetvelden (Engelse afkorting: NFS), naar de verschillende magnetische structuren die voorkomen in  $\text{CuFeO}_2$ . Omdat NFS in gepulste velden - pas recentelijk ontwikkeld bij het ESRF in Grenoble door Cornelius Strohm - verre van een standaardmethode is, werd de techniek eerst uitgebreid geïntroduceerd en toegelicht in het eerste deel van het Hoofdstuk. In het tweede deel bleek vervolgens uit de verkregen NFS data dat alle in Hoofdstuk 5 voorspelde magnetische structuren die te bereiken waren met de gepulste velden ook daadwerkelijk correct zijn. Voor twee van die structuren betekende dit zelfs de eerste experimentele bevestiging van die magnetische structuur. Sterker nog, om precies te zijn vormen de resultaten in Hoofdstuk 6 sowieso de eerste wetenschappelijke opbrengst van NFS in gepulste velden ooit.



Het geheel samenvattend valt er dus in grote lijnen het volgende te concluderen uit dit proefschrift: het heeft in dilemma niet zoveel zin heeft om je enorm zorgen te maken over de grote dingen, want het zijn uiteindelijk de kleine dingen die het hem doen. Daarnaast bleek het voor mensen in een precaire amoreuze situatie simpelweg een kwestie van afwachten, want voor ieder potje wordt uiteindelijk een dekseltje gevonden. Eerder zagen we ook dat het niet verstandig is om boven je stand te gaan leven, ook al win je eenmalig de loterij; je kon weleens in niet-optimale omstandigheden belanden. Mocht je echter toch in de problemen komen, dan is het aan te raden om samen te gaan werken, want vele handen maken licht werk.

En dat klinken als wijsheden die zomaar op een tegeltje zouden passen...